

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

1960 ~ 2013 年我国霾污染的时空变化 符传博, 唐家翔, 丹利, 何媛 (3237)

太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 王璐, 温天雪, 苗红妍, 高文康, 王跃思 (3249)

石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 魏俊龙, 黄小娟, 乔宝文, 王莉莉, 杨洋, 徐仲均, 王跃思 (3258)

南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 吴丹, 曹双, 汤莉莉, 夏俊荣, 陆建刚, 刘刚, 杨孟, 李凤英, 盖鑫磊 (3268)

南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺 (3280)

上海崇明地区大气分形态汞污染特征 李舒, 高伟, 王书肖, 张磊, 李智坚, 王龙, 郝吉明 (3290)

三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量 王永敏, 赵铮, 孙涛, 王娅, 薛金平, 张成, 王定勇 (3300)

长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析 吴方堃, 孙杰, 余晔, 唐贵谦, 王跃思 (3308)

铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征 刘大钧, 汪家权 (3315)

祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究 贾文雄, 李宗省 (3322)

三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价 郭威, 殷淑华, 徐建新, 徐东昱, 高丽, 郝红, 高博 (3333)

太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素 车霏霏, 王大鹏, 甄卓, 颜昌宙, 王灶生 (3340)

太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (3348)

岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 余琴, 徐昕 (3356)

西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比: 以重庆市青木关、老龙洞为例 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 蓝家程, 张宇 (3365)

不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析 李如忠, 秦如彬, 黄青飞, 耿若楠 (3375)

滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 余佑金, 丁帅, 王跃杰 (3384)

荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源 黄廷林, 方开凯, 张春华, 周石磊, 曾明正, 刘飞, 夏超, 丛海兵 (3394)

富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析 张思敏, 李云梅, 王桥, 朱利, 王旭东, 温爽 (3402)

基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价: 以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例 安新丽, 陈廷廷, 赵晗, 张又弛, 侯艳伟, 蔡超 (3413)

于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系 王祖伟, 王玮玮, 侯迎迎, 包姗姗, 王子璐, 王倩倩 (3423)

人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 刘佳, 易乃康, 熊永娇, 黄朝峰 (3430)

共生细菌对盐生小球藻富集和转化硫酸盐的影响 许平平, 刘聪, 王亚, 郑燕恒, 张春华, 葛滢 (3438)

模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响 王兵, 温春翔, 肖波 (3447)

对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为 周琦, 蒋煜峰, 孙航, 慕仲锋, 张振国, 展惠英 (3453)

多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (3460)

某微污染源自来水厂的纳滤深度处理效果研究 吴玉超, 陈吕军, 兰亚琼, 刘锐 (3466)

Fe⁰-PRB 去除 Cr(VI) 反应动力学及影响机制 卢欣, 李森, 唐翠梅, 辛佳, 林朋飞, 刘翔 (3473)

EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附 蒋顺成, 秦睿, 李满林, 李荣华, 张增强, Amjad Ali, 梁文 (3480)

硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征 沈伟航, 朱能武, 尹富华, 吴平霄, 张彦鸿 (3488)

人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 刘锋 (3498)

生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能 牟锐, 沈志强, 周岳溪, 陈学民, 伏小勇, 谭蕾蕾, 瞿畏 (3508)

甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系 刘东, 张小婷, 张代钧, 曾善文, 卢培利 (3518)

光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制 胡倩, 阳海, 石妮, 胡乐天, 易兵 (3524)

宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (3532)

北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价 董捷, 黄莹, 李永霞, 张厚勇, 高甫威 (3540)

红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应 贾广梅, 马玲玲, 徐殿斗, 成杭新, 周国华, 杨国胜, 罗敏, 路雨楠, 刘志明 (3547)

外源锌刺激水稻对土壤镉的累积效应 辜娇峰, 杨文骏, 周航, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (3554)

改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 杨兰, 李冰, 王昌全, 刘倾城, 张庆沛, 肖瑞, 李一丁 (3562)

生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果 周普雄, 严颀, 余震, 王跃强, 朱艺, 周顺桂 (3575)

长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响 赵慧慧, 肖娴, 裴孟, 赵远, 梁玉婷 (3582)

应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响 曾清苹, 何丙辉 (3590)

三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化 隋心, 张荣涛, 许楠, 刘赢男, 柴春荣, 王继丰, 付晓玲, 钟海秀, 倪红伟 (3598)

外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH₄、CO₂ 排放的短期影响 胡敏杰, 任鹏, 黄佳芳, 仝川 (3606)

模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO₂ 通量变化及其影响因素 杜兰兰, 王志齐, 王蕊, 李如剑, 吴得峰, 赵慢, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (3616)

太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性 严俊霞, 郝忠, 荆雪雷, 李洪建 (3625)

生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响 王月玲, 耿增超, 王强, 尚杰, 曹胜磊, 周凤, 李鑫, 刘福义, 张萍 (3634)

氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响 辛月, 尚博, 陈兴玲, 冯兆忠 (3642)

冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响 李洪建, 杨艳, 严俊霞 (3650)

堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究 李丹, 何小松, 席北斗, 高如泰, 张慧, 黄彩红, 党秋玲 (3660)

酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬 (3670)

《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289, 3321, 3422)

人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能

崔蒙蒙¹, 王殿升², 黄天寅¹, 刘锋^{1*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州哈德逊水技术有限公司, 苏州 215009)

摘要: 采用人工合成水铁矿 FerrorMox (FM) 作为处理含磷废水的吸附剂。利用 SEM、EDS、XRD、FTIR 和 Raman 等分析手段确定 FM 为无定形状态的 2 L 水铁矿, 主要由 Fe、O、Ca、Si 等元素组成。通过实验考察该材料作为除磷吸附剂的效果, 研究了不同因素对 FM 除磷效率的影响, 并对其吸附除磷的机制进行了分析。结果表明, 在吸附时间 60 min、磷酸盐溶液初始 pH 为 2、相对投加量为 $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为 25°C 、初始含磷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液体积为 50 mL 的条件下, 磷酸盐的去除率达到 99.14%; 在不同温度下的吸附等温式均满足 Langmuir 等温吸附模型, 相关系数达到 0.95 以上; 由热力学参数可知, FM 吸附磷酸盐的反应属于自发(式)的吸热反应; FM 去除磷酸盐的反应用准一级动力学模型和准二级动力学模型均可以描述; 通过再生实验可知, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液可以使 99% 左右吸附在 FM 上的磷酸盐解吸下来。因此, FM 适合作为处理含磷废水的吸附材料。

关键词: 水铁矿; 形态表征; 等温吸附; 热力学; 动力学; 解吸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3498-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.2016.09.031

Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite

CUI Meng-meng¹, WANG Dian-sheng², HUANG Tian-yin¹, LIU Feng^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Suzhou Hudson Water Technology Company, Suzhou 215009, China)

Abstract: The synthetic ferrihydrite, FerrorMox (FM), was used as adsorbent for removing phosphorus from wastewater. SEM, EDS, XRD, FTIR and Raman were used to characterize FM, and the results indicated that FM was amorphous 2 L ferrihydrite and was composed of Fe, O, Ca and Si, etc. Afterwards, FM was applied to adsorb phosphorus from wastewater, and the adsorption performance, influence factors and adsorption mechanism were investigated. The phosphorus removal rate reached 99.14% under the condition of adsorption time of 60 min, initial pH phosphate solution of 2, relative dosing quantity of $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, reaction temperature of 25°C , initial concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and solution volume of 50 mL. Adsorption isotherms were well fitted with the Langmuir isothermal adsorption model at different temperature with the correlation coefficient reaching above 0.95. The thermodynamic parameters showed that the phosphorus adsorption by FM was a spontaneous endothermic reaction. The phosphate removal kinetics well followed both pseudo-first-order model and pseudo-second-order model. About 99% of phosphate adsorbed on FM could be desorbed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution. Therefore, FM was a promising adsorbent material for the removal of phosphate from waste water.

Key words: ferrihydrite; characterization of morphology; isothermal adsorption; thermodynamics; dynamics; desorption

水中磷含量超过一定限度时,会引起水体富营养化,目前对于如何有效控制和预防水体的富营养化是水环境修复的一个重要课题^[1]。常用的除磷方法主要有生物除磷法、化学沉淀法、电絮凝法、结晶法、吸附法、人工湿地法等^[2,3],其中吸附法具有操作简便、可重复利用、无二次污染等优点,是目前应用最多的除磷方法,但是一般吸附剂价格昂贵、易溶解、再生率不高。因此,寻求一种高效的、吸附容量大、再生率高的吸附剂是吸附研究领域的重点。

铁的氧化物及其羟基氧化物具有分布范围广泛、比表面积大且表面活性高、环境友好等优点。其中水铁矿的优点尤为突出,具有良好的污染物吸

附性能,水铁矿是一种红棕色的球形纳米颗粒,最先是由 Chukhov 等^[4]提出的,广泛存在与土壤、湖泊、河流沉积物中^[5],是 Fe^{3+} 在水解过程中最早出现的沉淀物,多以 $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 表示其元素组成^[6]。水铁矿的种类可根据 XRD 衍射线数分为 2、3、4、5 和 6L 这 5 种^[7]。由于自然界存在的水铁矿难以鉴别和分离,对其性质研究和定量分析比较困难,可以利用人工合成水铁矿作为吸附剂吸附废水中的污染物。杨小洪等^[8]研究了多种铁氢氧化物对氟的吸

收稿日期: 2016-01-14; 修订日期: 2016-04-19

基金项目: 2015 年度苏州市水利科技计划项目(2015-7-3); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016044-03)

作者简介: 崔蒙蒙(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为污水处理与回用技术, E-mail: 862128315@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: 278834585@qq.com

附量,结果表明水铁矿对氟离子的吸附量最大. 崔慧瑛等^[9]研究了人工合成的水铁矿作为吸附剂对三价砷离子的吸附特征,水铁矿对三价砷的去除率最高可达 99.5%,根据 Langmuir 方程可算出最大吸附量为 $45.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 杨彩虹等^[10]模拟自然环境条件制备了水铁矿,研究了水铁矿对二元体系 Zn 和 Cr 的吸附作用,结果表明水铁矿对两种离子均有较好的吸附效果,提高 pH、增加投加量、处于潮湿环境的水铁矿都有利于提高重金属离子的去除率. 由于纯的水铁矿不稳定,在一定条件下容易转化为针铁矿或赤铁矿,因此可以加入 Al^{3+} 、Si 或某些有机阴离子,与水铁矿形成共沉淀或吸附在其表面提高稳定性^[7,11]. Cismasu 等^[12]合成了不同含 Si 量的 2L 水铁矿,结果表明随 Si 含量的增加,矿物结晶度降低,颗粒尺寸和晶面间距增加,有利于维持水铁矿的形态. 虽然已有文献报道水铁矿在废水方面的研究,但是针对水铁矿除磷的研究还是处于初级阶段,尤其是对于水铁矿吸附除磷的影响因素以及机制尚不清楚.

本研究采用人工合成方法得到了一种新型水铁矿 FerrorMox(FM)并用作除磷材料. 为了使其性质更稳定,在合成过程中引入了 Si 和 Ca 等元素,本研究通过多种表征手段分析了反应前后 FM 元素组成和结构形态,并对不同因素下 FM 的除磷性能和除磷机制进行研究,以期对含磷废水的处理提供理论指导.

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

本文实验所用的吸附剂材料来自于苏州哈德逊公司研发的核心产品 FerrorMox(FM),平均颗粒粒径在 1 mm 左右,比表面积 $225.0865 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 化学药品有抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锶氧钾、浓硫酸、磷酸二氢钾、氢氧化钠,所有试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,为分析纯. 实验用水为蒸馏水.

1.2 FM 吸附剂的表征

FM 的微观形貌采用美国 FEI Quanta250 扫描电子显微镜进行观察; FM 的元素组成分析采用英国 Oxford Instruments EDS Inca X 能谱仪测定; FM 的晶体结构采用德国 Bruker D8-Advance X 射线衍射仪进行分析; FM 的表面官能团利用美国 Thermo Nicolet 6700 傅里叶转换红外光谱分析仪与美国 Thermo Scientific DXR 激光显微拉曼光谱仪来分析.

1.3 实验方法

实验原水均采用实验室配制的磷酸盐标准储备液模拟含磷废水,浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验时,取一定体积的储备液用蒸馏水稀释到需要配置的浓度.

吸附实验:在一系列 250 mL 碘量瓶中加入一定体积的含磷废水,调节不同的反应条件,研究 FM 去除水中磷酸盐的影响因素,反应完成后的溶液均经过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,用钼锑抗分光光度法测定溶液中磷酸盐的剩余浓度. FM 对磷酸盐的去除率(%)和吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)分别根据公式(1)和(2)进行计算.

等温吸附实验:在一系列 250 mL 碘量瓶中加入不同初始浓度的含磷废水 50 mL 和 FM 投加量为 0.35 g,调节 pH 到 2,分别在 25、30、40℃ 条件下,研究 FM 在不同温度下的等温吸附过程.

吸附动力学实验:取 2 个 250 mL 的碘量瓶,加入浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含磷废水 50 mL,分别投加 0.2 g 和 0.3 g 的 FM,调节 pH 为 2. 在温度为 25℃ 的条件下,振荡速度为 $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,进行吸附反应,分别在 5、10、20、30、40、50、60、90、120、180 min 时取 2.5 mL 上清液,测定溶液中磷酸盐的剩余浓度,并记下此时的溶液 pH.

再生实验:首先按照上述步骤进行吸附实验(FM 投加量为 0.35 g、初始含磷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 25℃、初始溶液 pH 为 2)通过离心获得含磷的 FM,并测定其上清液中磷酸盐的剩余浓度,再用少量蒸馏水洗去含磷 FM 表面残留的含磷量,与 50 mL NaOH 溶液(浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合反应 60 min 后,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜进行固液分离,测定溶液中磷酸盐的剩余浓度.

1.4 数值分析

去除率:

$$\eta(\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

吸附量:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot v}{m} \quad (2)$$

Langmuir 吸附等温方程:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} c_e$$

$$R_L = \frac{1}{(1 + c_0 K_L)} \quad (3)$$

Freundlich 吸附等温方程:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_D \quad (5)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (6)$$

$$\ln K_D = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

准一级动力学方程:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)] \quad (8)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

式中, c_0 为溶液中磷的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为吸附后(或吸附平衡时)溶液中含磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R_L 为分离因数; q_e 为吸附后(或吸附平衡时)的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; n 和 K_F 是 Freundlich 模型吸附常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$; t 为吸附时间, min ; ΔG^θ 为标准吸附自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS^θ 为标准吸附熵变化量, $\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; ΔH^θ 为标准吸附焓变化量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为热力学温度, K ; K_D 为吸附平衡常数; A 为指前因子; E_a 为反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; K_1 为一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为二级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$.

2 结果与分析

2.1 FM 性能表征

本实验采用 SEM-EDS、XRD、FTIR 以及 Raman 分析了 FM 除磷前后表面元素组成、晶型结构、表面官能团的变化. 样品制备:取多份 0.35 g FM 加入 50 mL 磷含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含磷废水中,调 pH 为 2;置于恒温振荡箱中反应 1 h 后,采用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,然后用蒸馏水洗去固体表面残留,风干备用.

2.1.1 纳米材料电镜扫描结合能谱分析(SEM-EDS)

利用 SEM 对吸附前后的 FM 进行电镜扫描,如图 1 所示. 从中可知,在吸附前固体表面成球形颗粒聚集状态,这是因为水铁矿以无定形的不规则颗粒聚合体形式存在^[11],而吸附后的表面颗粒聚集态明显增大,说明 PO_4^{3-} 等离子占据了吸附剂表面的吸附位点,使固体表面团聚态增大. 利用 EDS 对吸附前后 FM 的元素组成进行分析,结果如图 2 所示,吸附前 FM 的元素成分是 Fe、O、Si、Ca,其中主要元素是 Fe 和 O,加入 Ca 和 Si 是为了维持 FM 的稳定性. 吸附后的 FM 固体中检测到 P 元素,说明在 FM 固体表面吸附了 P. 在吸附后的固体中还检测出了 S 元素,这是由于磷酸盐储备液中的 SO_4^{2-} 进入了吸附剂表面导致的.

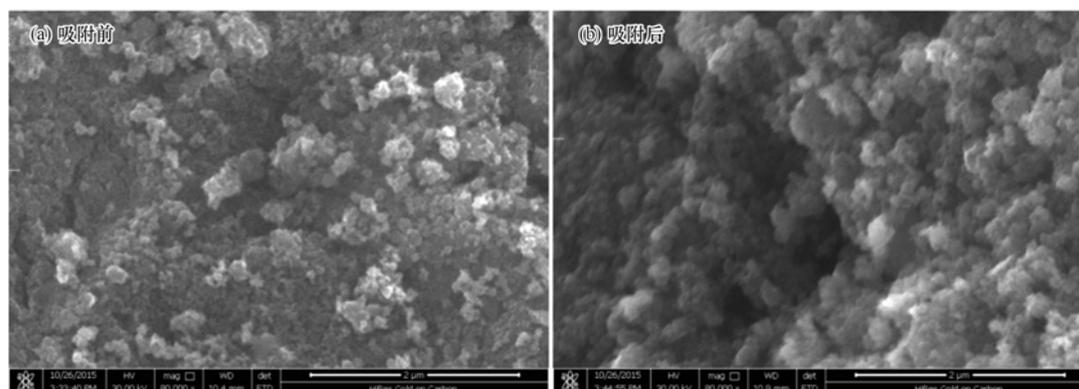


图 1 吸附前后 SEM 电镜扫描图

Fig. 1 SEM electron microscope scanning images before and after adsorption

2.1.2 X 射线衍射分析(XRD)

利用 X 射线衍射对吸附前后 FM 进行分析的谱图如图 3 所示,从图 3(a)中可以看出,FM 衍射峰较少,结晶度比较差,说明合成的 FM 是无定形状或弱晶体结构. 2θ 角在 35° 和 62° 处有两个比较宽的吸收峰,其晶面间距 d 值分别为 0.25 nm 、 0.15 nm .

根据衍射峰的条数可知 FM 为人工合成的 2L 水铁矿,即两个特征衍射峰是 2 L 水铁矿中的 110 和 300 晶面,内部主要是 Fe—O 多面体结构^[13]. 在 2θ 角为 28° 、 38° 、 47° 、 49° 处均出现尖锐的特征吸收峰,这是部分水铁矿向赤铁矿转化而形成的杂峰,当水铁矿的 OH^- 丢失时必须产生空位来维持电荷平衡,

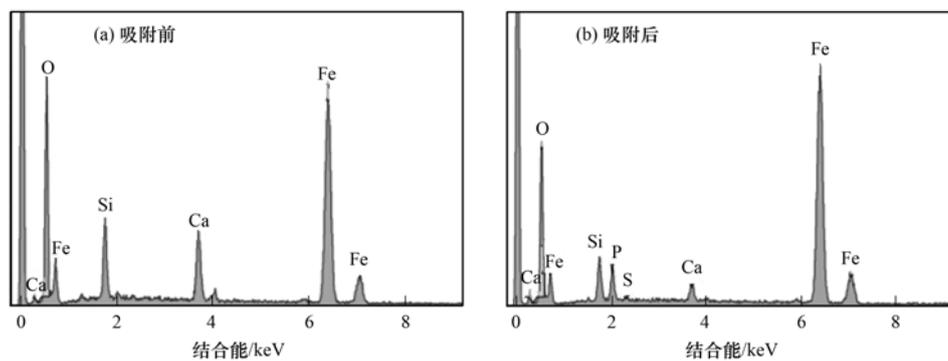


图2 吸附前后EDS元素分析

Fig. 2 EDS element analysis before and after adsorption

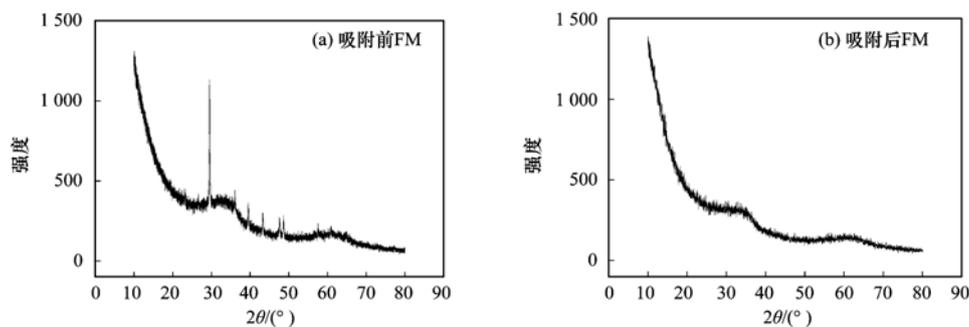


图3 吸附前后X射线衍射谱图

Fig. 3 X-ray diffraction spectrogram before and after adsorption

当 OH^- 降到临界值时,水铁矿就会转化为赤铁矿^[11,14]. 对比吸附磷酸盐后的衍射图谱,如图3(b)所示, 2θ 角在 35° 和 62° 仍然有两个宽的特征衍射峰,而在 28° 、 38° 、 47° 、 49° 处的尖锐吸收峰消失,说明吸附磷酸盐更有利于FM维持在弱晶体态,由此也可以说明FM在合成过程中引入Ca和Si等元素也是为了促进弱晶质水铁矿的形成.

2.1.3 傅立叶红外光谱和拉曼光谱

图4为吸附前后红外光谱图和拉曼光谱图,从FM吸附前的红外光谱图中可知,在 3420 cm^{-1} 处的吸收峰可能是由于Fe—OH或吸附水的—OH的伸缩振动^[15,16]. Russell^[17]研究表明水铁矿的大多数—OH很容易氧化,表面吸附水的—OH和Fe—OH之间没有显著区别. 在 879 cm^{-1} 、 497 cm^{-1} 处的吸收峰是Fe—O键的特征峰,同时 497 cm^{-1} 处的吸收峰也代表了FM中水铁矿的存在^[18]; 在 1443 cm^{-1} 和 1625 cm^{-1} 处的吸收峰是Fe—OH的弯曲振动吸收峰^[19]. 另外FM在波数 964 cm^{-1} 左右处有一个特征吸收峰,是Si—O—Fe的特征吸收峰或是Si—O—Si振动吸收峰,表明Si强烈地吸附在矿物表面. Parfitt等^[20]认为波数在 940 cm^{-1} 附近存在一个宽的强吸收峰,该吸收峰的波数低于 SiO_2 结构中

Si—O伸缩振动峰(1080 cm^{-1}),因为Si的伸缩振动受邻近Fe原子的影响,使吸收峰的波数前移. 由于FM中含有少量的Ca,对比标准氢氧化钙的标准谱图可知,在 2924 cm^{-1} 处有微弱的Ca—O键的吸收峰. 比较吸附前后的红外谱图可知,在吸附后的谱图中 1443 cm^{-1} 处的Fe—O键被削弱,在 1380 cm^{-1} 和 1489 cm^{-1} 处新增了两个P—O键吸收峰. 从吸附前的拉曼谱图中可以看出FM没有明显的拉曼特征峰,进一步说明其属于无定形物质. 与吸附后的拉曼图谱对比可知,在 1356 cm^{-1} 和 1568 cm^{-1} 处出现P—O键的两个吸收峰,并且与红外谱图互补,证实磷已被吸附在FM固体上.

2.2 吸附反应时间的影响

FM除磷效率随吸附时间的变化,如图5所示,从中可以看出,当吸附时间在 $0\sim 20\text{ min}$ 时,FM对磷酸盐的去除率随着时间的增加而快速增加,在 20 min 时,磷去除率达到了 98.13% ,主要是由于FM表面有微孔结构, PO_4^{3-} 占据表面活性位点,这个过程比较快. 当吸附时间在 $20\sim 60\text{ min}$ 时,FM对磷的去除率依然继续增大,但是增大的速率逐渐减小,因为表面活性位点减少,吸附反应渐缓. 吸附时间在 60 min 时,去除率达到了 99.85% . 当吸附时间

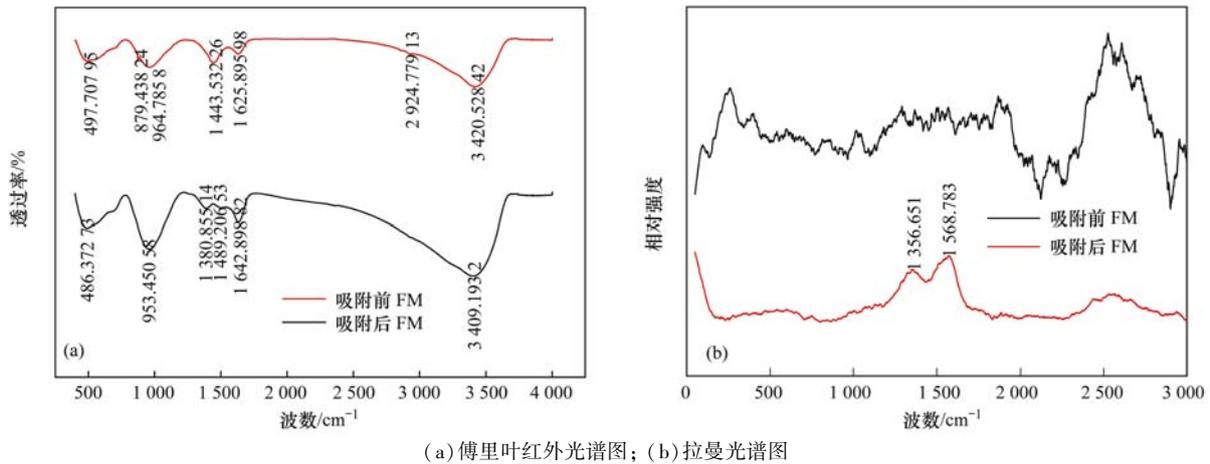
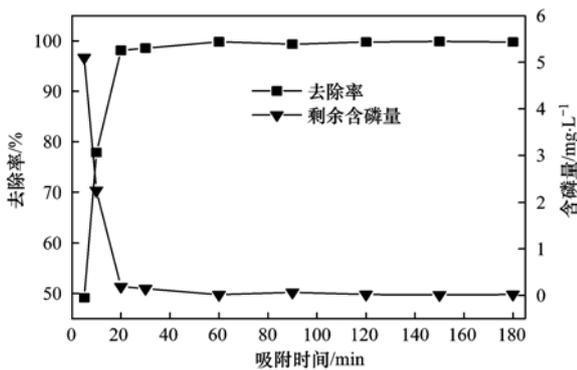


图 4 吸附前后的傅里叶红外光谱和拉曼光谱图

Fig. 4 FTIR and Raman spectrogram before and after adsorption

继续增加时,FM 对磷的去除率的变化不大,且吸附时间在 90 min 时,磷去除率降到了 99.36%,说明在 60 min 时吸附已经达到平衡。



溶液初始 pH 为 2, 溶液体积为 20 mL, 振荡速度为 140 r·min⁻¹, FM 投加量为 0.2 g, 温度为 25℃

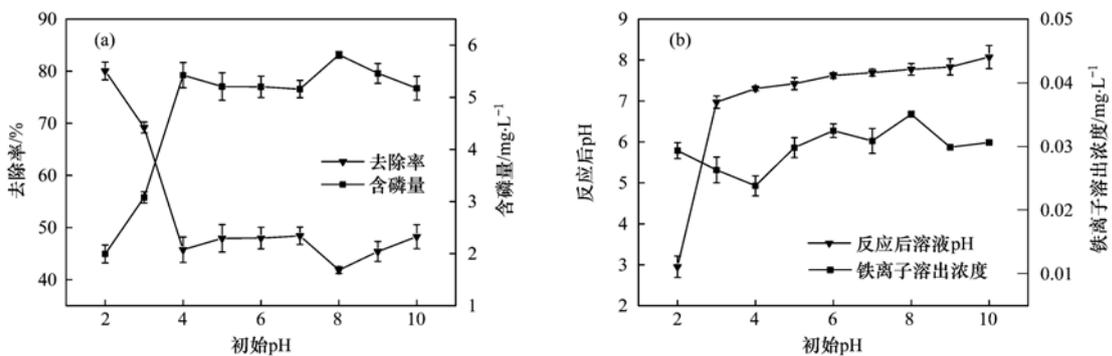
图 5 FM 除磷效率随吸附时间的变化

Fig. 5 Variation of phosphorus removal efficiency of FM with adsorption time

2.3 磷酸盐溶液初始 pH 的影响

pH 是影响吸附反应的重要因素,不仅影响溶质

的离子形态,对吸附剂本身的性质也会产生影响。吸附反应前溶液的初始 pH 对 FM 除磷效率的影响及反应后的 pH 和铁离子溶出浓度的变化,如图 6 所示。从图 6(a)中可知,当溶液初始 pH 由 2 升到 4 时,FM 对磷的去除率由 80% 降到 46%,说明在低 pH 值时,水中主要含有 H₂PO₄⁻,此时氢离子浓度比较高,吸附在固体表面,使得吸附剂表面带正电, H₂PO₄⁻ 因为静电引力的作用吸附在其表面^[21,22],有利于 FM 对水中磷酸盐的吸附;当溶液 pH 由 4 升到 7 时,FM 对磷的去除率变化趋势很小,维持在 45% 左右,当溶液 pH 由 7 升到 10 时,FM 对磷的去除率先略微下降随后又有小幅度上升,说明在中性和碱性条件下,不利于 FM 吸附磷的反应,在碱性条件下又有小幅度上升,是由于 FM 表面的钙在碱性条件下与 PO₄³⁻ 生成沉淀,所以在强碱性条件下 FM 对磷的去除率又上升的趋势。Madsen 等^[23]指出,当水体 pH 值大于 9.5 时,磷酸根离子主要以 HPO₄²⁻ 存在, Ca²⁺ 与 HPO₄²⁻ 容易形成非晶体的磷酸钙沉



吸附时间为 60 min, 溶液体积为 50 mL, 振荡速度为 140 r·min⁻¹, FM 投加量为 0.2 g, 温度为 25℃

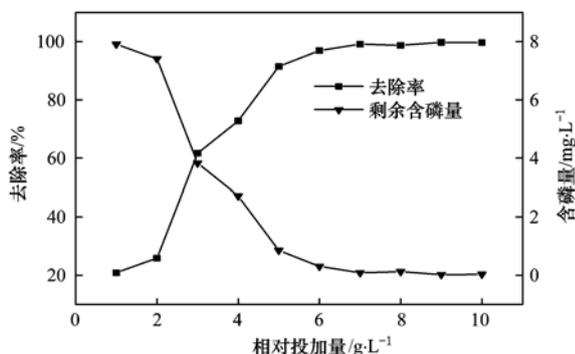
图 6 初始 pH 对 FM 除磷效率的影响和反应后溶液中 pH 及铁离子溶出浓度变化

Fig. 6 Influence of initial pH on FM phosphorus removal efficiency and the change of pH and Fe ion dissolution concentration in the solution after reaction

淀,所生成的磷酸钙可进一步转变成稳定的羟基磷酸钙沉淀. 吸附反应后溶液 pH 和 Fe 离子溶出率的变化如图 6(b) 所示,从中可知,当初始溶液 pH < 8 时,在吸附反应结束后的 pH 均大于初始值, FM 在吸附磷酸盐的反应过程中释放了 OH⁻ 离子,使溶液 pH 升高,这是由于铁氧化物与磷的配位反应涉及磷与一个或多个表面官能团 (Fe—OH^{1/2+} 和 Fe—OH^{1/2-}) 交换,释放 OH₂ 和 OH⁻ 到溶液中,并且 Fe—OH^{1/2+} 的亲合力更高^[24],预计这一阶段 FM 主要通过 Fe—OH^{1/2+} 和 Fe—OH^{1/2-} 两种形式与磷酸根进行配位体交换去除磷酸根;而当初始溶液 pH > 8 时,吸附后的最终 pH 小于初始值, FM 在吸附磷的反应过程中同时吸附了 OH⁻ 离子,使溶液 pH 升高,预计这一阶段 FM 主要是通过 Fe—OH^{1/2+} 配位体交换和形成羟基磷酸钙沉淀去除磷酸根. 另外,图 6(b) 中铁离子溶出浓度与初始 pH 的变化相关性不大,并且在酸性条件下 Fe 离子溶出浓度也只有 0.029 mg·L⁻¹,据相关报道^[24],在较低 pH 或存在铁离子时,磷酸根在铁氧化物表面会形成表面沉淀,不会对水环境和土壤产生污染.

2.4 FM 相对投加量的影响

相对投加量对 FM 除磷效率的影响如图 7 所示,从中可以看出,随着相对投加量的增加,FM 对磷酸盐的去除率不断升高. 当相对投加量从 2 g·L⁻¹ 增大到 6 g·L⁻¹ 时,去除率显著升高,分别从 25.90% 增大到 96.90%. 这主要是由于增加投加量相当于增加了吸附剂活性位点,使固体与液体接触面积增加,进而使得去除率升高^[25]. 当吸附剂相对投加量为 7 g·L⁻¹ 时,去除率达到 99.14%,磷酸盐浓度降到了 0.086 mg·L⁻¹,随后再增加投加量,对



吸附时间为 60 min, 溶液体积为 50 mL, 溶液初始 pH 为 2,

振荡速度为 140 r·min⁻¹, 温度为 25℃

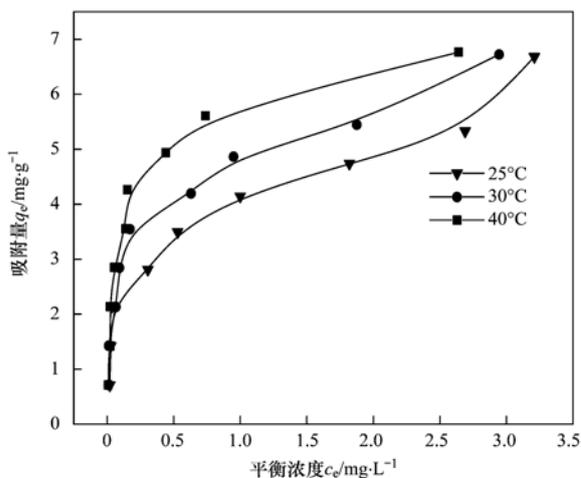
图 7 相对投加量对 FM 除磷效率的影响

Fig. 7 Influence of relative dosing on phosphorus removal efficiency of FM

提高去除率的影响不大;当相对投加量达到 10 g·L⁻¹ 时,去除率相对 7 g·L⁻¹ 只增加了 0.53%.

2.5 吸附等温线

为了更好地研究 FM 吸附除磷的机制,本文用吸附等温线来表达吸附后磷酸盐平衡浓度 c_e 与 FM 固体上吸附含磷量 q_e 的关系. 在 25、30、40℃ 条件下,研究了 FM 对磷酸盐的吸附等温线,结果如图 8 所示. 从中可以看出,在不同温度下,随着磷酸盐平衡浓度的增加,FM 对磷酸盐的单位吸附量逐渐增大,平衡浓度越高,FM 对磷酸盐单位吸附量越大.



吸附时间为 60 min, 溶液体积为 50 mL, 初始 pH 为 2,

振荡速度为 140 r·min⁻¹, FM 投加量为 0.35 g

图 8 不同温度下吸附量随废水中磷平衡浓度的变化

Fig. 8 Variation of adsorption quantity at different temperature with phosphorus equilibrium concentration in waste water

常用的等温吸附模型主要有 Langmuir 和 Freundlich, 它们的线性方程分别见公式 (3) 和 (4). 本研究用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对各温度下的平衡数据进行拟合 (各拟合参数见表 1), 从表 1 中可以看出,在不同的温度下,Langmuir 模型更适合描述 FM 吸附磷酸盐的过程,其相关系数 R^2 均大于 0.95, 而 Freundlich 方程不适合描述 FM 吸附磷酸盐的过程,说明 FM 对水中磷酸盐的吸附属于单分子层吸附,即在吸附剂表面有一定数量的活化位点,每个活化位点可以吸附磷酸根离子,当吸附剂表面吸附位点被全部占满时,此时的吸附量达到最大值. 随着温度的升高,最大吸附量 q_m 和 Langmuir 方程的吸附常数 K_L 逐渐升高,说明温度的增大有利于 FM 吸附磷酸盐以及增大其两者之间的结合力. 计算得到的 R_L 大于 0 且小于 1, 说明 FM 对磷酸盐的吸附属于优惠吸附^[26]. 根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到的 FM 最大的吸附量 (以 P 计) 为 6.33

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (25℃)、 $6.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (30℃)、 $6.95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (40℃). 高于前人研究的同类铁氧化物的吸附量, 谢晶晶等^[27]研究的无定形铁氧化物吸附低浓度磷的最大吸附量为 $5.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

表 1 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合相关参数

Table 1 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich equation

温度/℃	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	最大吸附量 $q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	吸附常数 K_L $/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	相关系数 R^2	吸附常数 K_F	吸附常数 n	相关系数 R^2
25	6.33	3.47	0.956	4.18	3.03	0.89
30	6.60	5.72	0.978	5.03	3.04	0.91
40	6.95	9.66	0.997	6.42	2.08	0.88

2.6 吸附热力学研究

吸附热力学研究是表示吸附反应能否自发进行的手段. 吸附热力学参数以及反应活化能可以通过式(5)~(7)计算得到, 由于 FM 吸附磷的反应符合 Langmuir 吸附等温线, 所以吸附平衡常数 K_D 可以用吸附常数 K_L 代替. 用 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 做线性回归方程, 如图 9 所示, 拟合系数为 0.9733. 从线性方程的斜率和截距可以计算出吸附反应的熵变和焓变, 结果见表 2. 从中可以看出对于不同温度时, ΔG^θ 小于 0, 说明 FM 吸附磷的反应属于自发过程; $\Delta H^\theta > 0$ 、 $\Delta S^\theta > 0$, 说明该吸附反应是吸热和熵增的过程, 升高温度有利于加速吸附反应; 活化能 E_a 为 $51.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Smith^[29] 认为活化能在 $8.4 \sim 83.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内属于化学吸附, 因此 FM 除磷反应属于化学吸附.

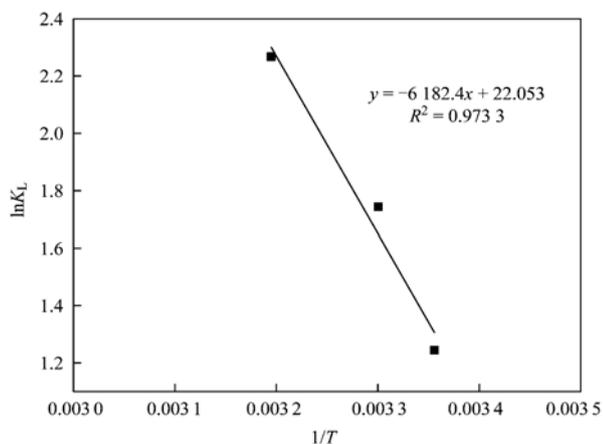


图 9 FM 吸附磷酸盐反应中的 Van't Hoff 图

Fig. 9 Van't Hoff diagram of phosphorus adsorption reaction of FM

表 2 FM 吸附反应中的热力学参数

Table 2 Parameters of thermodynamics in FM adsorption reaction

温度/K	ΔG^θ $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^θ $/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	ΔH^θ $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_a $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	-3.08			
303	-4.40	0.18	51.40	51.40
313	-5.90			

2.7 吸附动力学研究

为进一步研究 FM 在低 pH 条件下的除磷机制, 本文对其吸附动力学进行研究. 实验选取温度为 25℃、磷初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液初始 pH 为 2、FM 投加量为 $0.2 \sim 0.3 \text{ g}$ 的条件下进行吸附反应, 图 10 分别为 FM 的除磷效率和溶液 pH 随时间的变化曲线. 从图 10(a) 中可以看出 FM 吸附磷的反应分为快速吸附阶段和慢速吸附阶段, 在 $0 \sim 60 \text{ min}$ 内, 吸附量随时间的增加而急剧升高, 此时含磷离子主要被吸附在高活性的活性位点上, 属于磷的专性吸附. 在 $60 \sim 180 \text{ min}$ 后, 吸附量随着时间的增加而逐渐变小, 此时含磷离子主要被低活性位点吸附, 进入微孔和颗粒聚集体. 从图 10(b) 可以看出, 随着时间的增加, pH 逐渐升高, 这和 FM 的吸附机制有关, FM 吸附阴离子的主要机制是阴离子配位体交换, 磷酸根与其表面羟基交换形成内配合物. 随着体系 pH 的升高 FM 表面的磷由单基配位为主转变为双基配位为主, 使磷吸附量逐渐减缓^[28], 并且在初始阶段 pH 变化缓慢, 这是由于 FM 表面的两个 $\text{Fe}-\text{OH}^{1/2+}$ 优先与磷进行配位体交换释放出水, 这一过程比较短暂, 随后再与 $\text{Fe}-\text{OH}^{1/2+}$ 和 $\text{Fe}-\text{OH}^{1/2-}$ 交换, 释放出 OH^- ^[24].

吸附动力学方程是表征吸附机制的必要手段, 采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对 FM 吸附磷酸盐的过程进行拟合分析, 其动力学方程表达式见公式(8)和(9), 拟合结果如图 11 和表 3. 从中可知, 准一级动力学方程和准二级动力学方程均可以很好地拟合其吸附过程, 相关系数都达到了 0.99, 且准二级动力学方程的相关系数更高, 验证了 FM 除磷反应主要以化学吸附为主, 其吸附速率常数 K_2 随着投加量的增加而增大, 由 0.018 增加到 0.045, 而单位吸附量随之降低.

2.8 再生研究

在实际工程应用中, 选择吸附剂的关键就是吸附剂再生能力的强弱, 因此, 对于吸附剂的再生研究

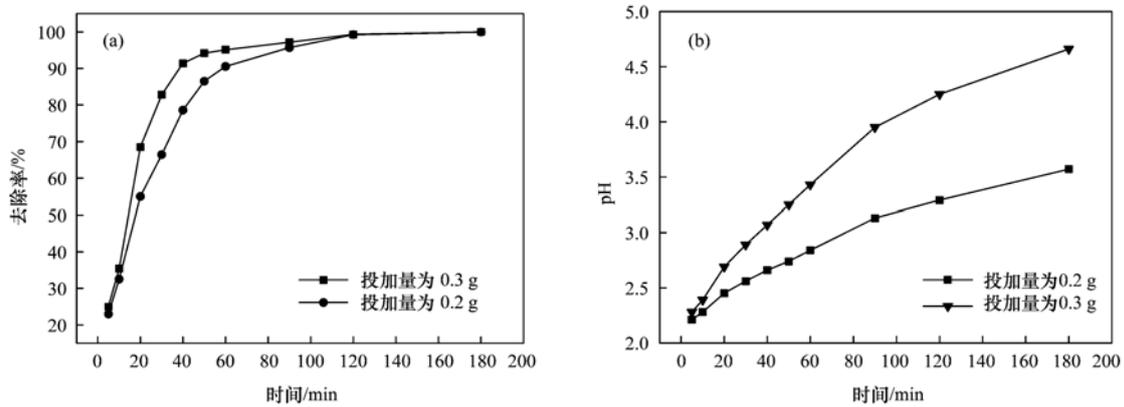


图 10 FM 除磷效率和溶液中 pH 随时间的变化曲线

Fig. 10 Variation curves of phosphorus removal rate of FM and pH in the solution with time

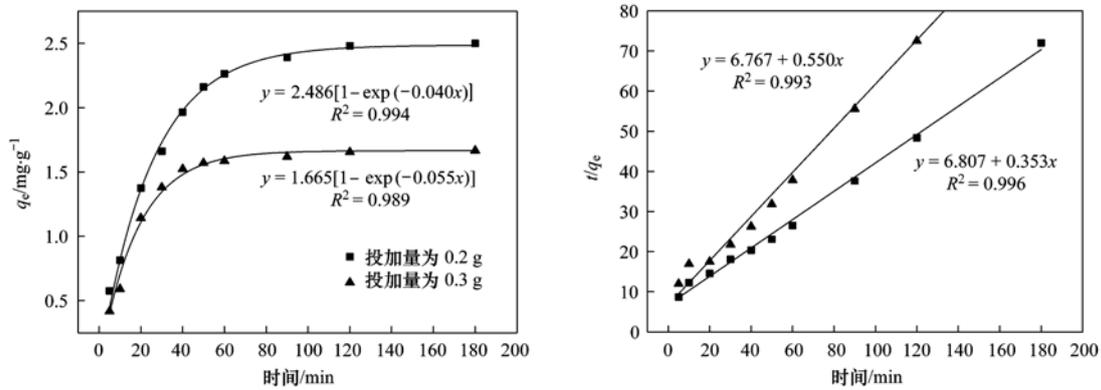


图 11 准一级动力学方程和准二级动力学方程

Fig. 11 Pseudo-first-order and pseudo-second-order equations

表 3 不同动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of different dynamic models

投加量/g	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2	R^2
0.2	2.486	0.040	0.994	2.833	0.018	0.996
0.3	1.665	0.055	0.989	1.818	0.045	0.993

是相当重要的^[21]. 本研究采用不同浓度的 NaOH 溶液对吸附磷酸盐后的 FM 进行再生, 结果如图 12.

由图 12(a)可知,随着 NaOH 浓度的增加,解吸率逐渐增加,当 NaOH 浓度由 0.01 ~ 0.05 mol·L⁻¹时,解

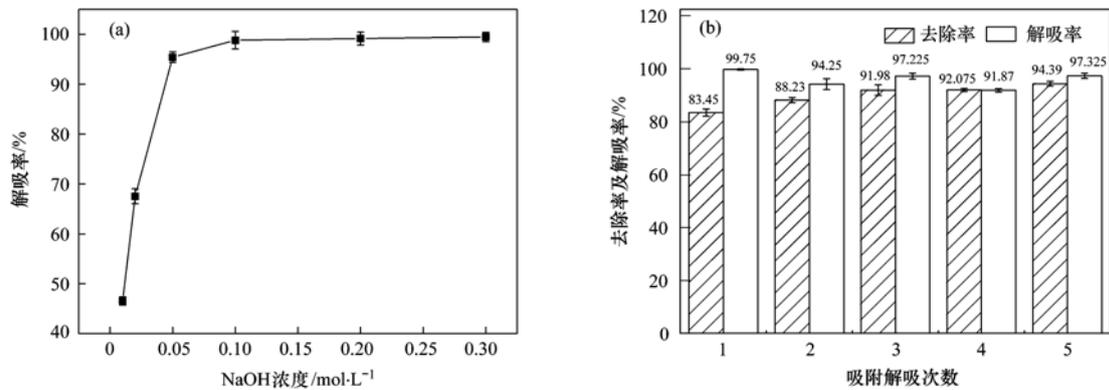


图 12 解吸率随 NaOH 浓度的变化和去除率/解吸率随吸附-解吸次数的变化

Fig. 12 Variations of desorption rate with the concentration of NaOH and the removal/desorption rate with the adsorption and desorption times

吸率增加最快,由 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,解吸率逐渐变缓, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对含磷 FM 的解吸率达到 99% 以上,几乎达到完全解吸,随后再增加 NaOH 的浓度对解析率的贡献不大. 由图 12(b) 可知,FM 除磷率随着吸附解吸次数的增加,有上升的趋势,由初始的去除率 83.45% 上升到 94.39%,且解吸率均能达到 90% 以上,由此可以说明通过碱液可以使 FM 的活性吸附位再生,且再生效果明显,FM 可以重复利用.

3 结论

(1) 通过表征结果可知 FM 主要成分为无定形状态的 2 L 水铁矿,主要元素是 Fe、O、Si 和 Ca,其中引入 Si 和 Ca 元素是为了阻止水铁矿向其他状态的铁氧化物转化. 对吸附后的 FM 表征结果可知,FM 能够有效地吸附废水中的磷酸盐,并且吸附磷酸盐后的 FM 的 X 射线衍射峰原有尖锐峰消失,说明吸附磷酸盐更有利于 FM 维持在弱晶体态.

(2) FM 对水中磷酸盐的去除效率随吸附时间增大而增大,当吸附时间为 60 min,达到一个吸附平衡;FM 对水中磷酸盐的去除率随投加量的增加而增大. 在酸性条件下有利于提高 FM 对水中磷酸盐的去除效率.

(3) 不同温度下,FM 吸附磷的吸附等温线均符合 Langmuir 模型,属于单分子层吸附,单位吸附量随着温度的增加而增加,在 25°C 条件下的最大吸附量为 $6.33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 通过对热力学分析可知吸附反应属于自发的吸热反应,并且是一个熵增的过程. FM 吸附磷的反应过程满足准一级动力学和准二级动力学方程,其相关系数均达到了 0.99. 通过再生研究,随着 NaOH 浓度的增加,解吸率逐渐增加, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对含磷 FM 进行解吸,解吸率达到 99% 以上,并且吸附解吸次数有利于 FM 对磷酸盐的吸附.

(4) 综上所述,在低 pH 条件下,预计 FM 除磷反应的主要机制有静电吸附、阴离子配位体交换. FM 的吸附容量大、再生能力强,是一种具有很大潜力的新型除磷材料.

参考文献:

- [1] 林建伟,王虹,詹艳慧,等. 氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 208-219.
- [2] 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,等. 锆-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2185-2194.
- [3] 张颖纯,王伟. 纳米零价铁颗粒除磷反应机理[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(5): 2041-2047.
- [4] Chukhov F V, Zvyagin B B, Gorshkov A I, et al. Ferrihydrite [J]. International Geology Review, 1974, **16**(10): 1131-1143.
- [5] Wang H, Zhu J, Fu Q L, et al. Adsorption of phosphate onto ferrihydrite and ferrihydrite-humic acid complexes [J]. Pedosphere, 2015, **25**(3): 405-414.
- [6] 殷娇军,汪华明,张鑫,等. 异化铁还原菌还原分解含 As(V) 水铁矿: 矿物生成动力学的制约[J]. 绿色科技, 2015, (6): 238-241.
- [7] 张伟. 水铁矿对镉的吸附共沉淀研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- [8] 杨小洪,魏世勇,李永峰. 几种铁氧化物吸附氟的能力及影响因素的研究[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2009, **27**(3): 248-253.
- [9] 崔慧瑛,梁成华,杜立宇,等. 水铁矿对 As(III) 的吸附性能的研究[J]. 浙江农业学报, 2012, **24**(3): 490-493.
- [10] 杨彩虹,王换玲,尚静,等. 二元体系中水铁矿对 Cd(II) 和 Zn(II) 的吸附作用[J]. 环境化学, 2013, **32**(10): 1924-1930.
- [11] 王小明,杨凯光,孙世发,等. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为[J]. 地学前缘, 2011, **18**(2): 339-347.
- [12] Cismasu A C, Michel F M, Teaciu A P, et al. Properties of impurity-bearing ferrihydrite III. Effects of Si on the structure of 2-line ferrihydrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, **133**: 168-185.
- [13] Zhang H Z, Waychunas G A, Banfield J F. Molecular dynamics simulation study of the early stages of nucleation of iron oxyhydroxide nanoparticles in aqueous solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, **119**(33): 10630-10642.
- [14] Reichelt L, Bertau M. Transformation of nanostructured schwertmannite and 2-line-ferrihydrite into hematite [J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2015, **641**(10): 1696-1700.
- [15] 陆英,程翔,邢波,等. 尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2868-2874.
- [16] 张多,张盼月,田帅,等. 用于磷吸附的载铁(β -FeOOH)沸石制备及特性[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(2): 499-504.
- [17] Russell J D. Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups [J]. Clay Miner, 1979, **14**: 109-114.
- [18] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses (2nd ed.) [M]. German: Wiley-VCH, 2003. 144.
- [19] Li X M, Liu T X, Li F B, et al. Reduction of structural Fe(III) in oxyhydroxides by *Shewanella decolorationis* S12 and characterization of the surface properties of iron minerals [J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, **12**(2): 217-227.
- [20] Parfitt R L, Van Der Gaast S J, Childs C W. A structural model for natural siliceous ferrihydrite [J]. Clays and Clay Minerals, 1992, **40**(6): 675-681.
- [21] 赖立,谢强,方文侃,等. 水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1444-1450.
- [22] Wu D L, Shen Y H, Ding A Q, et al. Phosphate removal from

- aqueous solutions by nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Technology*, 2013, **34**(18): 2663-2669.
- [23] Madsen H E L, Christensson F, Polyak L E, *et al.* Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, **152**(3): 191-202.
- [24] 王小明. 几种亚稳态铁氧化物的结构、形成转化及其表面物理化学特性[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- [25] Ding L, Wu C, Deng H P, *et al.* Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **376**(1): 224-232.
- [26] Sen T K, Afroze S, Ang H M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata* [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **218**(1-4): 499-515.
- [27] 谢晶晶, 庆承松, 陈天虎, 等. 几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用对比研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, **26**(6): 535-538.
- [28] Antelo J, Fiol S, Pérez C, *et al.* Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **347**(1): 112-119.
- [29] Smith J M. *Chemical engineering kinetics* [M]. New York: McGraw Hill, 1981. 225-263.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPy/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrate	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jimci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-juan, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行